

Partial Translation of JP63-090521 (Ref. 5) (June 9, 2010)

Title of the invention: PRODUCTION OF AMPHOLYTIC POLYMER PARTICLE

Publication No.: JP63-090521

Publication Date: April 21, 1988

Filing No.: JP61-236692

Filing Date: October 4, 1986

Applicant: NIPPON ZEON CO.

Claim 1

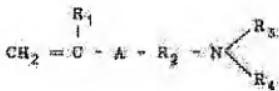
A method of preparing an ampholytic polymer particle prepared by dissolving a monomer mixture comprising (1) an ethylenic unsaturated amine monomer, (2) an ethylenic unsaturated carboxylic acid monomer and (3) a nonionic ethylenic unsaturated amide monomer in a lower alcohol (the amount of (1)+(2) is at least 30 mol%) without a dispersant, and adding a radical polymerization initiator to the mixture to polymerize the mixture without a dispersant.

ABSTRACT

PURPOSE: To obtain the ampholytic polymer having a low impurity content and suitable for fiber, etc., by carrying out the radical polymerization of an ethylenic unsaturated amine with a specific amount of unsaturated carboxylic acid and a nonionic unsaturated amide in a lower alcohol.

Notes:

An ethylenic unsaturated amine monomer (1) is represented by the following formula:



(wherein R₁ is H or methyl group; R₂ is a C₁₋₁₂ alkylene; R₃ and R₄ are H or a C₁₋₁₂ alkyl group; and A is -O-, etc.)
(e.g., aminoethyl vinyl ether).

An ethylenic unsaturated carboxylic acid monomer (2) includes an acrylic acid.

A lower alcohol includes methyl alcohol.

A radical polymerization initiator includes acetyl peroxide.

Partial translation of detailed description (August 11, 2010)

An ethylenic unsaturated carboxylic acid monomer (2) to be used in the present invention includes an unsaturated carboxylic acid, such as acrylic acid, methacrylic acid, crotonic acid, cinnamic acid, itaconic acid, fumaric acid, maleic acid, butene tricarboxylic acid, 3-butenoic acid, 4-pentenoic acid; and a monoalkyl ester of unsaturated dicarboxylic acid, such as monoethyl itaconate, monobutyl fumarate, monobutyl maleate, and they may be used alone or in combination thereof. They may be also used as an alkali metal salt, such as Na salt and K salt, or ammonium salt.

A nonionic ethylenic unsaturated amide monomer (3) to be used in the present invention includes acrylamide, methacrylamide, diacetone acrylamide, N-hydroxymethyl acrylamide, etc., and they may be used alone or in

combination thereof. Acrylamide is especially preferred.

In order to obtain an amphotytic polymer particle by polymerization, it is necessary to use the monomers mentioned above and a lower alcohol as a polymerization solvent, which dissolves the monomers. The lower alcohol to be used in the present invention includes methyl alcohol, ethyl alcohol, propyl alcohol, etc.

Table 1 Composition of Example 1

No.	comparative example 1	working example			
		2	3	4	5
monomer					
(1) DMAPAA ¹	8.59 g (75 mol%)	7.89 g (65 mol%)	7.76 g (65 mol%)	6.66 g (50 mol%)	1.01 g (5 mol%)
(2) MAA ²	0.63 g (10 mol%)	1.00 g (15 mol%)	1.97 g (30 mol%)	1.83 g (25 mol%)	1.66 g (15 mol%)
(3) AAM ³	0.78 g (15 mol%)	1.10 g (20 mol%)	0.27 g (5 mol%)	1.51 g (25 mol%)	7.33 g (80 mol%)
form of polymer	dissolved in ethanol	particle	particle	particle	particle

¹ dimethylaminopropyl acrylamide² methacrylic acid³ acrylamide

Table 2 Composition of Example 2

No.	comparative example 6	working example			
		7	8	9	10
(1) DM ⁴	8.70 g (75 mol%)	8.03 g (65 mol%)	8.02 g (65 mol%)	6.87 g (50 mol%)	1.04 g (5 mol%)
(2) AA ⁵	0.53 g (10 mol%)	0.85 g (15 mol%)	1.70 g (30 mol%)	1.58 g (25 mol%)	1.43 g (15 mol%)
(3) AAM	0.79 g (15 mol%)	1.12 g (20 mol%)	0.28 g (5 mol%)	1.55 g (25 mol%)	7.53 g (80 mol%)
form of polymer	dissolved in ethanol	particle	particle	particle	particle

⁴ dimethylaminoethyl methacrylate⁵ acrylic acid

Composition of Example 3

No.	Example 3
monomer	
(1) DM	14.73 g
(2) AA	4.07 g
(3) AAM	1.17 g
form of polymer	high water- absorption particle

Partial Translation of JP63-090521 (Ref. 5)

Title of the invention: PRODUCTION OF AMPHOLYTIC POLYMER

PARTICLE

Publication No.: JP63-090521

Publication Date: April 21, 1988

Filing No.: JP61-236692

Filing Date: October 4, 1986

Applicant: NIPPON ZEON CO.

Claim 1

A method of preparing an amphotolytic polymer particle prepared by dissolving a monomer mixture comprising (1) an ethylenic unsaturated amine monomer, (2) an ethylenic unsaturated carboxylic acid monomer and (3) a nonionic ethylenic unsaturated amide monomer in a lower alcohol (the amount of (1)+(2) is at least 30 mol%) without a dispersant, and adding a radical polymerization initiator to the mixture to polymerize the mixture without a dispersant.

ABSTRACT

PURPOSE: To obtain the amphotolytic polymer having a low impurity content and suitable for fiber, etc., by carrying out the radical polymerization of an ethylenic unsaturated amine with a specific amount of unsaturated carboxylic acid and a nonionic unsaturated amide in a lower alcohol.

Notes:

An ethylenic unsaturated amine monomer (1) is represented by the following formula:

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A) 昭63-90521

⑫ Int. Cl. 1	識別記号	序内整理番号	⑬ 公開 昭和63年(1988)4月21日
C 08 F 220/34	MMR	8620-4J	
2/06	MAX	7224-4J	
216/14	MKZ	8620-4J	
220/04	MLR	8620-4J	
220/54	MNC	8620-4J	
220/60	MNH	8620-4J	審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 両性重合体粒子の製造方法

⑮ 特 願 昭61-236692

⑯ 出 願 昭61(1986)10月4日

特許法第30条第1項適用 昭和61年9月20日 社団法人日本化学会発行の第39回コロイドおよび界面化学討論会講演要旨集に発表

⑰ 発 明 者 川 口 春 馬 神奈川県横浜市旭区中沢町86-43

⑰ 発 明 者 野 尻 法 夫 東京都目黒区八雲4-5-14

⑰ 発 明 者 大 塚 保 治 東京都杉並区高井戸東3-23-13

⑰ 出 願 人 日本ゼオン株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

明細書

1. 発明の名称

両性重合体粒子の製造方法

2. 特許請求の範囲

エチレン系不飽和アミン単量体(1)、エチレン系不飽和カハツン族単量体(2)及びノニオン性エチレン系不飽和アミド単量体(3)をさむ単量体混合物をクジカル直合開始剤を用いて、前記各単量体を溶解する低級アルコール中で分散剤を使用せずに重合するに際し、該単量体混合物中の単量体(2)及び単量体(3)の合計量が少なくとも30モル%であることを特徴とする両性重合体粒子の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は両性重合体粒子の製造方法に関するもので、さらに詳しくは不飽和カハツンの少ない両性重合体を粒状で得る方法に関するものである。

既重合法あるいは逆相懸濁重合法が知られているが、水溶性重合では重合中の粒度の上昇により重合熱の除去が困難になるためモノマー濃度が上げられないばかりか、乾燥、粉碎が困難という欠点を有している。また、単量体混合物の水溶液を媒水性溶剤に分散、懸濁させた状態で重合を行なう、いわゆる逆相懸濁重合によつても粒子状重合体を得ることができるが、油溶性界面活性剤が用いられるため純粹な重合体を得るために後処理工程が複雑になることはさけることができない。更に、重合体を粒子状で得るためには、共沸脱水により重合体から水分を除去するなど乾燥に特殊な方法が必要となる。また重合体粒子中に単量体が残留する場合にはいずれの重合法においても残留単量体の除去は容易でない。

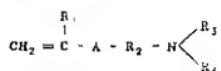
本発明の目的は前記の欠点のない両性重合体粒子の製造方法の提供にある。

(問題点を解決するための手段)

ノニオン性エチレン系不飽和アミド単量体(3)を含む単量体混合物をラジカル重合開始剤を用いて、前記各単量体を溶解する低級アルコール中で分散剤を用使用せずに重合するに際し、該単量体混合物中の単量体(1)及び単量体(2)の合計量が少なくとも30モル%であることを特徴とする両性重合体粒子の製造方法を用いることによって達せられる。

本発明の特徴は親水性重合体粒子を得るに際し、油溶性界面活性剤等の分散剤を用いることなく単量体混合物を重合せしめ、微粒子状で重合体を製造することにあり、重合体粒子中には未反応の単量体が殆んど残らないため、従来公知の重合方法に比べて極めて工程が簡略化される利点がある。

本発明で用されるエチレン系不飽和アミン単量体(1)は一般式



(式中 A は H 又はメチル基、 R_2 は $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ のアルキル基、 R_3 及び R_4 は H 又は $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$

単量体は 1 個または 2 個以上組合わせて使用される。

本発明で使用されるエチレン系不飽和カルボン酸単量体(2)としてはアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、ケイ皮酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸、アシントリカルボン酸、3-ブテン酸、4-ヘキセン酸などの不飽和カルボン酸；イタコン酸等のカルボン酸のモノアルキルエスチルエステル、及びマレイン酸モノアルキルエスチルなどの不飽和カルボン酸のモノアルキルエスチルなどが挙げられ、1 個または 2 個以上組合わせて使用される。これらの単量体は N 基、 K 基等のアルカリ性塩として、あるいはアンモニウム塩として使用してもよい。

本発明で用されるノニオン性エチレン系不飽和アミド単量体(3)としては、アクリルアミド、メタクリルアミド、ジアセトントアクリルアミド、N-ヒドロセシタールアクリルアミドなどが挙げら

る。アルキル基、 A は $-\text{C} - \text{O} -$ 、 $-\text{C} - \text{NH} -$ 又は $-\text{O} -$ を表わす。

で表わされる単量体であり、例えば

メチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ミチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジアチルアミノエチル(メタ)アクリレートなどのエチレン系不飽和カルボン酸のアミノアルキルエスチル；メチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミドなどのエチレン系不飽和カルボン酸のアミノアルキルアミド；アミノエチルビニルエーテル、メチルアミノエチルビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテルなどのアミノアルキルビニルエーテルが挙げられる。またこれらアミン単量体を 4 級化したものも使用できる。これらの

ミドである。

本発明においては上記単量体(1)、(2)及び(3)の混合物中の単量体(2)及び(3)の合計量が 30 モル% 以上であることが必要で、30 モル% 未満では良好な粒子状の重合体が得られない。好ましくは 50 モル% 以上である。単量体(1)及び単量体(2)の使用量は両性重合体の使用目的に応じて適宜決められ、本発明においては使用量は特に制限されない。通常単量体(1)対単量体(2)の使用割合は 2.0 ～ 8.0 モル% 対 8.0 ～ 2.0 モル% である。さらに本発明においては単量体(1)～(3)以外にこれらと共重合可能な単量体を重合体が粒子状で得られる範囲内で使用することができる。

両性重合体を重合により粒子状で得るためにには、前記の単量体の競合と共に重合溶媒として前記各単量体を溶解する低級アルコールを使用することが不可欠である。本発明で使用される低級アルコールとしてはメチルアルコール、エチルアルコ

合物を過ぎて ~ 50 重量%、好ましくは 10 ~ 40 重量% の β -水酸化ナトリウムとなる様に溶解し、ラジカル沈合開始剤を用いて沈合を行うことによって製造される。沈合に際しては分散剤を使用する必要がないことも本発明の特徴である。

本発明では用いられるラジカル重合開始剤としては従来より一般的のアゾ系化合物、有機過酸化物等が用いられる。開発はアゾ化合物としては 2,2'-アゾビスイソブロニトリル、2,2'-アゾビス(2-メチル-2-イソブロニトリル等を挙げることができ、有機過酸化物としてはアセチルバーオキサイド、プロピオニルバーオキサイド、イソアクリルバーオキサイド等を挙げができるが、これらを適宜組合する形態にててもよく、要は重合温度で用いあればよい。使用量も特に限界されず、数%の程度によって異なるが通常は半量体混合する量の 0.05% ～ 5% 量が用いられる。また重合温度は用いる溶媒の種類、ラジカル開始剤の種類によって異なるが通常 20 ～ 90 度の範囲であることが望ましい。

置換して
クリルア
(MAAと
る)を第
溶解させ、
込み、次に
アテロニ
器に加えた
間重合を
カンター
重合体を
被圧成形す
る。別にジメチルアミノプロピルア
DMAPAと略する)メタクリル酸
()、アクリルアミド(AAM)と略す
示す直鎖性をエチルアルコールに
量9.9gとしたものを反応器に仕
ルアルコール1gにアゼビスイソ
0.05gを溶解して搅拌中の反応
反応器を60°C恒温槽に没し、6時
間。直合反応合体を比較させ、テ
ノによりエチルアルコール上澄相と
分離した。直合体粒子は60°Cで
す。直合の結果を第1表に併記した。

直合終了候伊道あるいはテカンテージン等により粒子あるいは筋体状の両性直合体が若狭より分離される。得られた直合体粒子は乾燥することにより、未反応の单体がほとんど存在しない純度の極めて高い直合体粒子となる。

本発明の両性重合体は使用する単量体中に架橋性单量体が存在しなければ水溶性重合体であり、界面活性剤、分散剤、石油回収助剤、樹脂、紙加工処理剤等として使用することができる。また、単量体混合物中に、例えばメチレンビス(メタ)アクリルアミド、エチレンクリコールジ(メタ)アクリレート、トリメテロールプロパントリメタクリレートなどの架橋性单量体を存在させた場合には重合体は水不溶性となり、吸水性重合体としての使用が可能となる。

(漢語例)

以下に実施例により本発明を具体的に説明する。

攪拌翼、冷却用コンデンサー、窒素ガス導入管、
温度計を付した20.0畳の反応器を予め十分に脱

試験番号 試験 条件	比 重 度	本 端 明 例				5 (5-5-5-5)
		1	2	3	4	
DMAPAA (7.5-5-5-5)	8.59 (6.5-5-5-5)	7.89 (6.5-5-5-5)	7.76 (6.5-5-5-5)	6.66 (5.0-5-5-5)	1.01 (5-5-5-5)	
MAA (10-5-5-5)	0.63 (1.5-5-5-5)	1.00 (1.5-5-5-5)	1.97 (3.0-5-5-5)	1.83 (2.5-5-5-5)	1.66 (1.5-5-5-5)	
AAM (1.5-5-5-5)	0.78 (2.0-5-5-5)	1.10 (2.0-5-5-5)	0.27 (5-5-5-5)	1.51 (2.5-5-5-5)	7.33 (8.0-5-5-5)	
エチルアクリレート 液体の形態	溶 解	粒 子 状	粒 子 状	粒 子 状	粒 子 状	粒 子 状

実験例 2

実験例 1 と同様の処方でジメチルアミノエチルメタクリレート (DMA と略す) 、アクリル酸 (AA と略す) 、アクリルアミド (AAM) を共重合させ第 2 表記した結果を得た。

実験番号 単體	比 例	本 明 弱				1.0
		6	7	8	9	
(1) DMA	8.70 (7.5モル)	8.03 (6.5モル)	8.02 (6.5モル)	6.87 (5.0モル)	1.04 (5.0モル)	
(2) AA	0.53 (1.0モル)	0.85 (1.5モル)	1.70 (3.0モル)	1.58 (2.5モル)	1.43 (1.5モル)	
(3) AAM	0.79 (1.5モル)	1.12 (2.0モル)	0.28 (5モル)	1.55 (2.5モル)	7.53 (8.0モル)	
重合体の形態	エチルアルコール に溶解	粒子状	粒子状	粒子状	粒子状	

実験例 3

実験例 1 と同様の反応器にジメチルアミノエチルメタクリレート 14.73 g 、アクリル酸 4.07 g 、アクリルアミド 1.7 g 、メチレンビスアクリルアミド 0.9 g をエチルアルコール 7.9 g に溶解させ、つを仕込み、次いでアソビスイソブチロニトリル 0.05 g をエチルアルコール 1 g に溶解させ、直炉中の反応器に加えた。反応器を 60 度恒温槽に差し、搅拌下 6 時間重合反応を行なった。重合生成物を沈殿させ、テカンテーションによりエチルアルコール上層相と重合体粒子を分離し、重合粒子を 8.0 g で紙圧花絞させた。得られたアソビスイソブチロニトリルは粒子状で高吸水性を有していた。